

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   3 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 7 3 9 2 9  
Application Number:

[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 3 9 2 9 ]

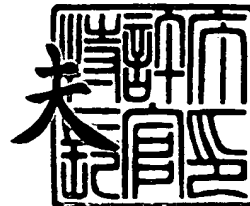
出 願 人      セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年   2 月   5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 0 8 7

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 EP-0443901

【提出日】 平成15年 3月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 木島 健

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100090479

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 井上 一

    【電話番号】 03-5397-0891

【選任した代理人】

    【識別番号】 100090387

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 布施 行夫

    【電話番号】 03-5397-0891

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100090398**【弁理士】****【氏名又は名称】** 大淵 美千栄**【電話番号】** 03-5397-0891**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 039491**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9402500**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス膜の製造方法およびこれに用いる加圧型熱処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複合酸化物を含む原材料体が基体に塗布された被処理体を準備すること、

前記被処理体をチャンバ内に保持し、2 気圧以上に加圧され、かつ少なくとも酸化性ガスを含む処理ガス中において所定圧力で熱処理することにより、前記原材料体を結晶化させること、  
を含み、

前記処理ガスは、予め所定温度に加熱されて前記チャンバに供給される、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、

前記熱処理は、ラピッドサーマルアニール法を用いて行われる、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、

前記チャンバの容積は、前記基体の体積の 100 倍以下である、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかにおいて、

前記被処理体は、前記所定温度まで 50℃/秒以上の昇温速度で加熱される、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかにおいて、

前記チャンバ内の圧力は、60 秒以内に前記 2 気圧以上の所定圧力まで昇圧される、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかにおいて、

前記処理ガスは、予め 200℃以下の所定温度に昇温される、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 7】 少なくとも酸化性ガスを含む処理ガスをチャンバ内に供給し

て被処理体を急速に加熱する熱処理装置であって、  
チャンバと、  
前記チャンバ内において前記被処理体を保持するホルダと、  
前記処理ガスを予め所定温度に昇温して、該処理ガスを前記チャンバ内に供給するガス供給機構と、  
前記チャンバ内を2気圧以上の所定圧力に保持する圧力調整機構と、  
前記ホルダに保持された前記被処理体を加熱する加熱機構と、  
を含む、加圧型熱処理装置。

【請求項8】 請求項7において、  
前記チャンバの容積は、前記基体の体積の100倍以下である、加圧型熱処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス膜の製造方法およびこれに用いられる加圧型熱処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、半導体装置（例えば、強誘電体メモリ（FeRAM））に適用される強誘電体膜として、ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（例えば、PbZrTiO系）や層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（例えば、BiLaTiO系、BiTiO系、SrBiTaO系）が提案されている。

【0003】

これらの強誘電体膜の材料に含まれるPbやBiは、蒸気圧が高く、低温で揮発しやすい。そして、強誘電体膜の結晶化過程においては、高温下での熱処理を行うため、PbやBiなどは、強誘電体の結晶化に必要な雰囲気中の酸素と結合して飛散してしまい、結晶化された強誘電体膜の特性に望ましくない影響を与える。このようなことから、PbやBiなどの揮発しやすい元素を含む強誘電体の結晶化のための熱処理を加圧下で行うことにより、このような元素の揮発を抑制

する技術が提案されている。

#### 【0004】

ところで、従来の加圧型熱処理装置は、急速加熱ができないものが殆どである。また、加圧下で急速加熱できる加圧型熱処理装置は、熱処理される被処理体に対して1000倍以上の容積があるものが知られている。このような大型の加圧型熱処理装置は、加圧に長時間（例えば1時間程度）が必要であり、かつチャンバ容積が非常に大きいため、処理ガスの断熱膨張により被処理体の表面温度が低下し、温度の制御が非常に難しい。このため、かかる加圧型熱処理装置は、強誘電体膜の量産には向かず、かつ膜特性の再現性に乏しいものである。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、加圧下で良好な結晶化が可能なセラミックス膜の製造方法、およびこの製造方法に用いられ、短時間で所定の圧力および温度に設定できる加圧型熱処理装置を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明にかかるセラミックス膜の製造方法は、  
複合酸化物を含む原材料体が基体に塗布された被処理体を準備すること、  
前記被処理体をチャンバ内に保持し、2気圧以上に加圧され、かつ少なくとも酸化性ガスを含む処理ガス中において所定圧力で熱処理することにより、前記原材料体を結晶化させること、

を含み、

前記処理ガスは、予め所定温度に加熱されて前記チャンバに供給される。

#### 【0007】

本発明のセラミックス膜の製造方法によれば、処理ガスを予め所定温度に加熱してチャンバに供給することから、チャンバ内の雰囲気気を短時間で所定の圧力および温度に設定することができ、結晶性の優れたセラミックス膜を形成できる。また、本発明の製造方法によれば、大気圧あるいは減圧下で昇温する場合と異なり加圧下でセラミックスの結晶化を行うため、目的とするセラミックスの原材料

として、ほぼ化学量論組成のものをを用いることができる。そのため、セラミックスの原材料として、蒸気圧が高く飛散し易い元素、例えば、鉛やビスマス等を殆ど過剰に添加する必要がない。

#### 【0008】

本発明の製造方法においては、前記熱処理は、ラピッドサーマルアニール法を用いて行うことができる。

#### 【0009】

本発明の製造方法においては、前記チャンバの容積は、前記基体の体積の好ましくは100倍以下、より好ましくは10～50倍である。このようにチャンバ容積を基体の100倍以下と従来より小さくし、かつ処理ガスを予め所定温度に加熱して前記チャンバに供給することにより、処理ガスの断熱膨張を最小限に抑制できる。その結果、再現性良くセラミックスを結晶化させることができる。また、前記処理ガスは、予め200℃以下の所定温度に昇温しておくことができる。

#### 【0010】

本発明の製造方法においては、前記被処理体は、前記所定温度まで好ましくは50℃/秒以上、より好ましくは100～300℃/秒の昇温速度で加熱されることができる。このように高い昇温速度でチャンバ内を速やかに所定温度にすることにより、セラミックスの配向性を制御することができる。特に強誘電体の場合には、特性が結晶の配向性に依存するため、強誘電体に特定の配向性を持たせることができる本発明は有用である。

#### 【0011】

本発明の製造方法においては、前記チャンバ内の圧力は、60秒以内に前記2気圧以上の所定圧力まで昇圧されることができる。このように、チャンバ内を速やかに所定圧力に設定することにより、処理時間が短く、本発明の製造方法は量産化に非常に適している。

#### 【0012】

本発明の加圧型熱処理装置は、少なくとも酸化性ガスを含む処理ガスをチャンバ内に供給して被処理体を急速に加熱する熱処理装置であって、

チャンバと、  
前記チャンバ内において前記被処理体を保持するホルダと、  
前記処理ガスを予め所定温度に昇温して、該処理ガスを前記チャンバ内に供給するガス供給機構と、  
前記チャンバ内を2気圧以上の所定圧力に保持する圧力調整機構と、  
前記ホルダに保持された前記被処理体を加熱する加熱機構と、  
を含む。

#### 【0013】

本発明の加圧型熱処理装置によれば、上述した本発明の製造方法を実現できる。

#### 【0014】

本発明の加圧型熱処理装置において、前記チャンバの容積は、前記基体の体積の好ましくは100倍以下、より好ましくは10～50倍であることができる。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

##### 1. 加圧型熱処理装置

図1は、本実施の形態に係る加圧型熱処理装置を模式的に示す図である。

#### 【0016】

加圧型熱処理装置は、チャンバ200と、処理ガスを予め所定温度に昇温して、該処理ガスをチャンバ200内に供給するガス供給機構300と、チャンバ200内を2気圧以上の所定圧力に保持する圧力調整機構400、410と、被処理体100を加熱する加熱機構500と、を含む。

#### 【0017】

チャンバ200には、被処理体100を保持するホルダ（図示せず）が設けられている。また、チャンバ200には、被処理体100をチャンバ20内に出し入れするための開閉部（図示せず）が設けられている。

#### 【0018】

チャンバ200の容積は、被処理体100を構成する基体の体積の100倍以下、より好ましくは10～50倍である。このようにチャンバ200の容積を基



体の100倍以下と小さくすることにより、チャンバ200内に供給される処理ガスの断熱膨張を最小限に抑制できる。また、チャンバ200の容積を被処理体100に対して従来の加圧型熱処理装置より小さくすることにより、チャンバ200内の圧力と温度の制御が行いやすくなる。その結果、再現性良く短時間で、セラミックスを結晶化させることができる。

#### 【0019】

ガス供給機構300は、恒温槽310と、処理ガスの管路320とを有する。管路320の大部分は恒温槽310内に配置されている。そして、管路320は、恒温槽310内において螺旋状に屈曲されている。したがって、処理ガスは、管路320を通過する間に恒温槽310で所定の温度に加熱される。管路320の一方の端部320aは、第1の圧力調整機構400に接続され、他方の端部320bは、チャンバ200に接続されている。

#### 【0020】

第1の圧力調整機構400および第2の圧力調整機構410は、チャンバ200内を所定圧力に設定するものである。圧力調整機構400には、処理ガスのボンベから処理ガスが供給される。圧力調整機構400、410は、それぞれ公知のマスフローコントローラを含み、チャンバ200内の圧力に応じて処理ガスの供給あるいは排出が行われる。すなわち、チャンバ200内の処理ガスの圧力が足りない場合は、管路320を介して処理ガスがチャンバ200に供給され、チャンバ200内の処理ガスの圧力が大きすぎる場合は、管路420を介して処理ガスがチャンバ200内から排出され、チャンバ200内の圧力が一定に保たれるように、圧力調整機構400、410が制御される。

#### 【0021】

加熱機構500は、被処理体100を所定の温度で加熱するものである。加熱機構500は、たとえば被処理体100をラピッドサーマルアニール法によって熱処理する場合には、ハロゲンランプや電子ビームを用いることができる。図示の例では、複数のハロゲンランプ520がチャンバ200の下に設けられている。ハロゲンランプは、チャンバ200の上にも設けられていてもよい。

#### 【0022】

本実施の形態にかかる加圧型熱処理装置によれば、ガス供給機構 300 により処理ガスを予め所定温度に加熱してチャンバ 200 にすること、およびチャンバ 200 の容積を被処理体 100 に対して従来のものより小さくすることにより、チャンバ 200 内の圧力と温度の制御が行いやすくなり、非常に短時間で所定の圧力および温度に設定できる。その結果、再現性良く短時間で、良好な結晶性を有するセラミックスを得ることができる。特に強誘電体の場合には、本実施の形態の加圧型熱処理装置を用いることにより、結晶の配向を特定のものにすることができ優れた特性を有する結晶を得ることができる。例えば、後の実施例で述べるように、本実施の形態の加圧型熱処理装置を用いて PZT 膜を形成する場合に、良好なヒステリシス特性を有する (111) 配向の結晶を得ることができる。

#### 【0023】

### 2. 熱処理

加圧型熱処理装置を用いた被処理体の熱処理は、例えば以下のように行われる。

#### 【0024】

(a) まず、複合酸化物を含む原材料体が基体 18 に塗布された被処理体 100 を準備する。被処理体 100 は、図 2 に示すように、基体 18 の上に複合酸化物を含む原材料体層 14 が形成されたものである。図 2 に示す例では、基体 18 は、基板 10 の上に電極層 12 が形成されたものである。

#### 【0025】

基板 10 としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体、GaAs, ZnSe等の化合物半導体等の半導体基板、Pt等の金属基板、サファイア基板、MgO, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, ガラス等の絶縁性基板が挙げられる。基板は、セラミックス膜の用途に応じて選択される。セラミックス膜が半導体装置に適用される場合には、基板 10 としてシリコン基板、より好ましくはシリコン単結晶基板が用いられる。

#### 【0026】

電極層 12 としては、導電性材料であれば特に限定されるものではなく、Pt, Ir, Au, Al, Ru等の金属、IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>等の酸化物導電体、TiN, TaN等の窒化物導

電体により形成することができる。電極層 12 は、例えば 100~200 nm の膜厚を有することができる。

#### 【0027】

電極層 12 と基板 10 との間には、絶縁層あるいは接着層等の中間層を有していてもよい。絶縁層としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  により形成することができる。また、接着層としては、基板と電極、または絶縁層と電極との接着強度を確保することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、タンタル、チタン等の高融点金属が挙げられる。これらの中間層は、熱酸化法、CVD 法、スパッタ法、真空蒸着法、MOCVD 法等、種々の方法で形成することができる。

#### 【0028】

図 2 に示す被処理基板 100 は、以下のようにして形成される。

#### 【0029】

まず、基板 10 の上に電極層 12 を形成する。電極層 12 は、単層膜でもよいし、積層した多層膜でもよい。

#### 【0030】

次に、電極層 12 の上に複合酸化物を含む原材料体層 14 を形成する。原材料体層 14 を形成する方法としては、塗布法、LSMCD 法を挙げることができる。塗布法としては、例えば、スピコート法、ディッピング法を挙げることができる。原材料体には、ゾルゲル原料や MOD 原料を用いることができる。

#### 【0031】

ゾルゲル原料は、具体的には次のようにして調整することができる。まず、炭素数が 4 以下よりなる金属アルコキシドを混合し、加水分解および重縮合を行う。この加水分解および重縮合によって、 $\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}\cdots$  強固な結合ができる。このとき得られる  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  の結合は、セラミックスの結晶構造（ペロブスカイト構造）に近い構造を有する。ここで、M は金属元素（例えば、Bi、Ti、La、Pb など）であり、O は酸素を示す。次に、加水分解および重縮合を行うことにより得られた生成物に溶媒を加え、原料を得る。こうして、ゾルゲル原料を調整することができる。

#### 【0032】

MOD原料としては、例えば、セラミックス膜の構成元素同士が直接または間接的に連続して接続された多核金属錯体原料を挙げることができる。MOD原料は、具体的にはカルボン酸の金属塩を挙げることができる。カルボン酸としては、酢酸、2-エチルヘキサン酸などを挙げることができる。金属としては、例えば、Bi、Ti、La、Pbなどを挙げることができる。MOD原料においても、ゾルゲル原料と同様に、M-Oの結合を有する。しかし、M-O結合は、重縮合を行って得られるゾルゲル原料のように連続した結合にはなっておらず、また、結合構造もリニア構造に近くペロブスカイト構造とはかけ離れている。

#### 【0033】

また、原材料体は、ゾルゲル原料やMOD原料などの複合酸化物が化学量論的組成に調整され、かつこれらの混合物には複合酸化物に含まれる金属材料（例えば、Pb、Bi）を、前記化学量論的組成に対して多くとも5%過剰に含ませることができる。例えば、Pb、Biなどの金属材料は低温で酸素と結合して蒸気が発生するため、結晶化過程において不足を補うために、従来は10%～20%のPbやBiを過剰添加物として原材料体に含ませていた。しかし、結晶化後において残留した過剰添加物は、セラミックス膜の結晶間や結晶と電極との間に入り込み、結晶品質を低下させる原因ともなり得る。本実施の形態の製造方法によれば、本発明の製造方法によれば、大気圧あるいは減圧下で昇温する場合と異なり加圧下でセラミックスの結晶化を行うため、目的とするセラミックスの原材料として、ほぼ化学量論組成のものをを用いることができる。そのため、セラミックスの原材料として、蒸気圧が高く飛散し易い元素、例えば、PbやBi等を過剰に従来のように多く添加する必要がない。

#### 【0034】

なお、原材料体には、複合酸化物に加えて、該複合酸化物に対して触媒作用を有する常誘電体材料が混在してもよい。原材料体中に強誘電体を構成する複合酸化物に加えて、常誘電体材料が混在することにより、複合酸化物の結晶化過程において、複合酸化物の一部の構成元素が常誘電体材料の構成元素と置換して結晶化温度を低下させることができる。

#### 【0035】

このような常誘電体材料としては、例えば、構成元素中にSiまたはGeを含む酸化物、または構成元素中にSiおよびGeを含む酸化物を採用することができる。かかる酸化物は、 $ABO_X$ または $BO_X$ で表される常誘電体材料であって、AサイトはPb、Bi、Hf、Zr、V、Wのいずれかの単元素または複合元素からなり、BサイトはSi、Geのいずれかの単元素または複合元素からなる材料を採用することができる。具体的には、 $PbSiO_X$ 系 ( $Pb_5Si_3O_X$ 、 $Pb_2Si_1O_X$ )、 $PbGeO_X$ 系 ( $Pb_5Ge_3O_X$ 、 $Pb_2Ge_1O_X$ )、 $BiSiO_X$ 系 ( $Bi_4Si_3O_X$ 、 $Bi_2Si_1O_X$ )、 $BiGeO_X$ 系 ( $Bi_4Ge_3O_X$ 、 $Bi_2Si_1O_X$ )、 $ZrGeO_X$ 、 $HfGeO_X$ 、 $VGeO_X$ 、 $WGeO_X$ 、 $VSiO_X$ 、 $WSiO_X$ 等が挙げられる。なお、AサイトにZr、Hf、V、Wを用いた場合は、強誘電体の酸素欠損の抑制効果が有る。

#### 【0036】

(b) 次に、必要に応じて、原材料体層14を乾燥および仮焼成する。

#### 【0037】

(c) 次に、図1に示す加圧型熱処理装置を用いて原材料体層14を熱処理することにより、原材料体層14を結晶化させてセラミックス膜を形成する。

#### 【0038】

熱処理は、被処理体100をチャンバ200内に保持し、2気圧以上に加圧され、かつ少なくとも酸化性ガス（例えば酸素）を含む処理ガス中において所定圧力で行われる。この熱処理により、原材料体を結晶化させることができる。そして、このとき、処理ガスは、予めガス供給機構300の恒温槽310によって所定温度、例えば200℃以下、より好ましくは50～200℃に加熱されて前記チャンバに供給される。熱処理中のチャンバ200は、圧力調整機構400、410によって所定圧力に調整されている。また、熱処理は、加熱機構500によってラピッドサーマルアニール法を用いて行われる。

#### 【0039】

本実施の形態においては、前記被処理体は、前記所定温度（例えば450～900℃）まで好ましくは50℃/秒以上、より好ましくは100～300℃/の昇温速度で加熱されることができる。このように高い昇温速度でチャンバ内

速やかに所定温度にすることにより、セラミックスの配向性を制御することができる。

#### 【0040】

本実施の形態においては、前記チャンバ内の圧力は、60秒以内に前記2気圧以上、より好ましくは2.0～9.9気圧の所定圧力まで昇圧されることができる。このように、チャンバ内を速やかに所定圧力に設定することにより、処理時間が短く、量産化を達成しやすい。

#### 【0041】

また、本実施の形態において、結晶化のための熱処理を大気圧に対して加圧状態で行うことにより、昇温過程およびそれに続く所定温度での熱処理過程において、加圧によって原材料体から金属材料が離脱することを防止し、雰囲気中に含まれる余剰材料などの不純物のセラミックス膜への付着やセラミックス膜中における変質層の生成を防止することができる。

#### 【0042】

なお、本実施の形態の手法は、Pbと同様に低温領域で酸素と結合して雰囲気中に飛散しやすいBiを含んでいる例えば、BiLaTiO系（以下、BLTという）、BiTiO系（以下、BITという）、およびSrBiTaO系（以下、SBTという）の複合酸化物の結晶化においても有効である。

#### 【0043】

(d)そして最終的には、セラミックス膜40の上に電極層（図示せず）を形成することにより強誘電体キャパシタを得ることができる。この電極層の材料や形成方法は、電極層12と同様のものを適用することができる。

#### 【0044】

なお、上述した熱処理は、複合酸化物を構成する金属材料の蒸気発生に対して不活性なガス、例えば、窒素、アルゴン、キセノンなどを含むことができる。

#### 【0045】

本実施の形態にかかるセラミックス膜の製造方法によれば、チャンバ200内の圧力と温度を非常に短時間、例えば3～60秒で所定値に設定できる。その結果、再現性良く短時間で、良好な結晶性を有するセラミックスを得ることができ

る。

#### 【0046】

以下に、本実施の形態に係る製造方法のさらに詳細な実施例を図面を参照しながら説明する。

#### 【0047】

(実施例)

本実施例では、白金電極が形成された基体上に、図1に示す本発明の加圧型熱処理装置を用いて $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  (PZT) 膜を作製した。

#### 【0048】

まず、化学量論的組成に調整された、 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  膜を形成するためのゾルゲル溶液（濃度：10重量%）を用いて塗布膜を作製した。なお、この実施例では、原材料のPbの過剰量をゼロとした。塗布膜は、以下の工程を経て作製された。 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  膜を形成するためのゾルゲル溶液をスピンのコーティングによって電極上に塗布した。このとき、スピンのコーティングは、500rpmで3秒、50rpmで10秒、さらに4000rpmで30秒間行った。次に、ホットプレートを用いて、塗布膜を150℃で2分間、さらに300℃で5分間加熱して仮焼成を行った。以上の塗布工程および仮焼成工程を3回繰り返すことによって、膜厚150nmの塗布層を形成した。

#### 【0049】

次に、図1に示す加圧型熱処理装置を用いて、塗布膜の結晶化を行った。結晶化条件としては、熱処理の温度を650℃、処理時間を10分間とし、昇温速度、チャンバの圧力およびチャンバに導入される処理ガス（酸素）の温度を以下の3タイプとした。得られた3種のサンプルをサンプル1、サンプル2、サンプル3とした。

#### 【0050】

サンプル1は、昇温速度を50℃/秒、圧力を9.9気圧、導入酸素温度を200℃とした。サンプル2は、昇温速度を40℃/秒、圧力を5気圧、導入酸素温度200℃とした。サンプル3は、昇温速度を50℃/秒、圧力を1気圧、導入酸素温度を-20℃とした。

## 【0051】

各サンプルについてXRDパターンを求めたところ、図2（A）～（C）に示す結果が得られた。

## 【0052】

図2（A）から、サンプル1では、目的とする(111)単一配向のPZT膜が得られたことが確認された。

## 【0053】

図2（B）から、サンプル2では、常誘電体パイロクロア相を含む（001）配向のPZT膜が得られたことが確認された。サンプル2は、昇温速度が40℃/秒であってサンプル1の昇温速度（50℃/秒）よりも遅いため、サンプル1と異なる配向のPZT膜となったものと考えられる。また、サンプル2は、酸素の圧力が5気圧であってサンプル1の圧力（9.9気圧）より低いため、Pbの蒸発を抑制する効果が小さく、その結果、若干、常誘電体パイロクロア相を含んだものと考えられる。

## 【0054】

図2（C）から、サンプル3では、常誘電パイロクロア相のみであることが確認された。サンプル3は、導入酸素温度が-20℃と低いため、被処理体の表面温度が断熱膨張によりさらに低くなったこと、また、チャンバ内の酸素圧力が1気圧と低いため、Pbの蒸発をほとんど抑制することができず、その結果、常誘電パイロクロア相が得られたものと考えられる。

## 【0055】

次に、全てのサンプル上に直径100μm、厚さ100nmのPt上部電極を形成した後、強誘電特性（ヒステリシス）を測定したところ、サンプル1および2のみが特性を得ることができた。この結果を図3（A）、（B）に示す。

## 【0056】

図3（A）から、サンプル1のみ、良好なヒステリシス特性を有することが確認された。図3（B）から、サンプル2は、（001）配向膜であることから、角型性および飽和特性の点でサンプル1に劣るヒステリシス特性を有することが確認された。



**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】** 本発明に係る加圧型熱処理装置の概略を示す構成図である。

**【図 2】** 本発明に係る熱処理に用いられる被処理体を示す図である。

**【図 3】** (A) ~ (C) は、実施例におけるサンプルのPZT膜のXRDパターンを示す図である。

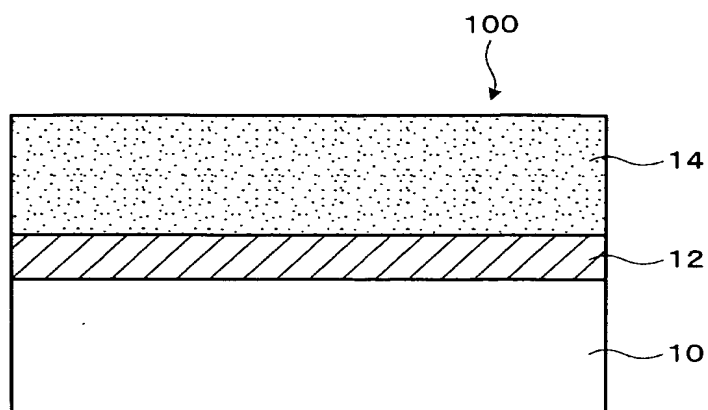
**【図 4】** (A), (B) は、実施例におけるサンプルのPZT膜のヒステリシス特性を示す図である。

**【符号の説明】**

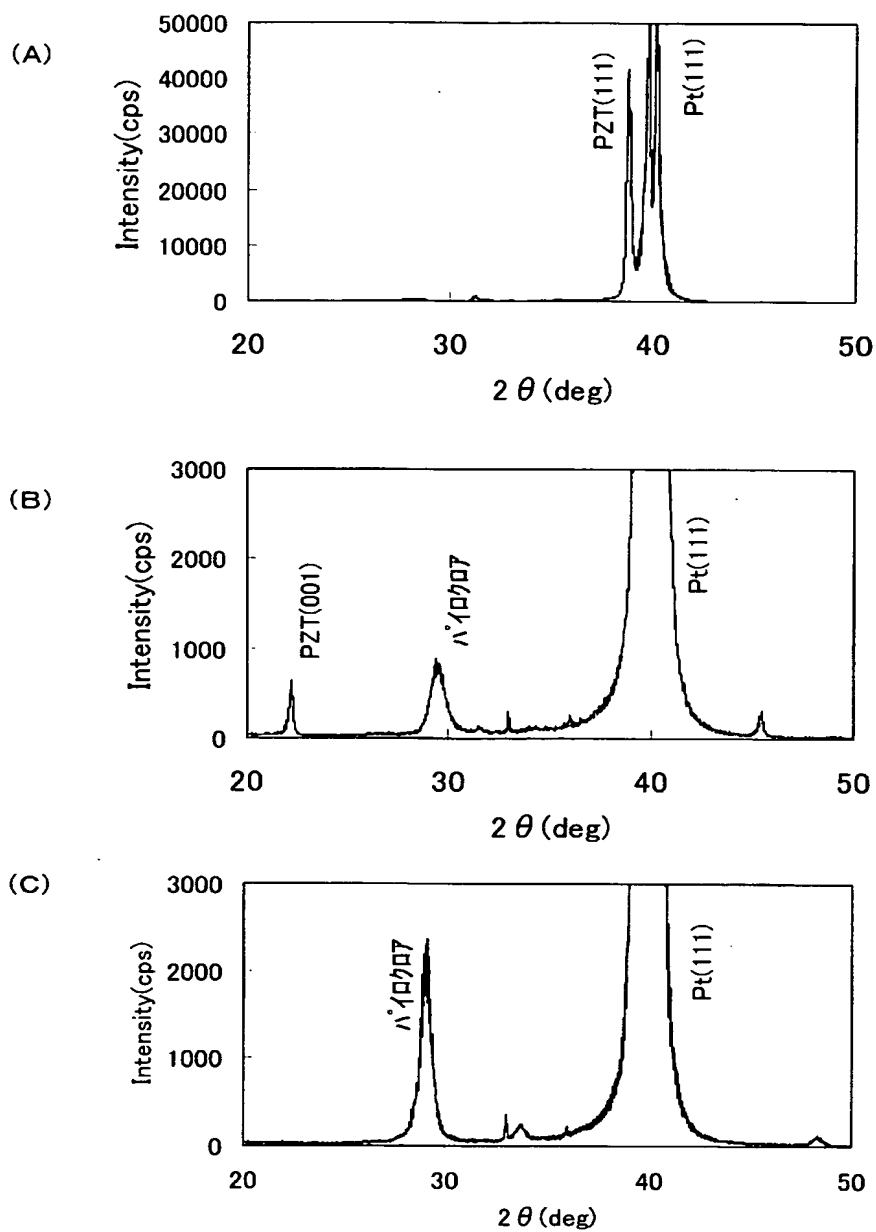
100 被処理体、200 チャンバ、300 ガス供給機構、310 恒温槽、400, 410 圧力調整機構、500 加熱機構



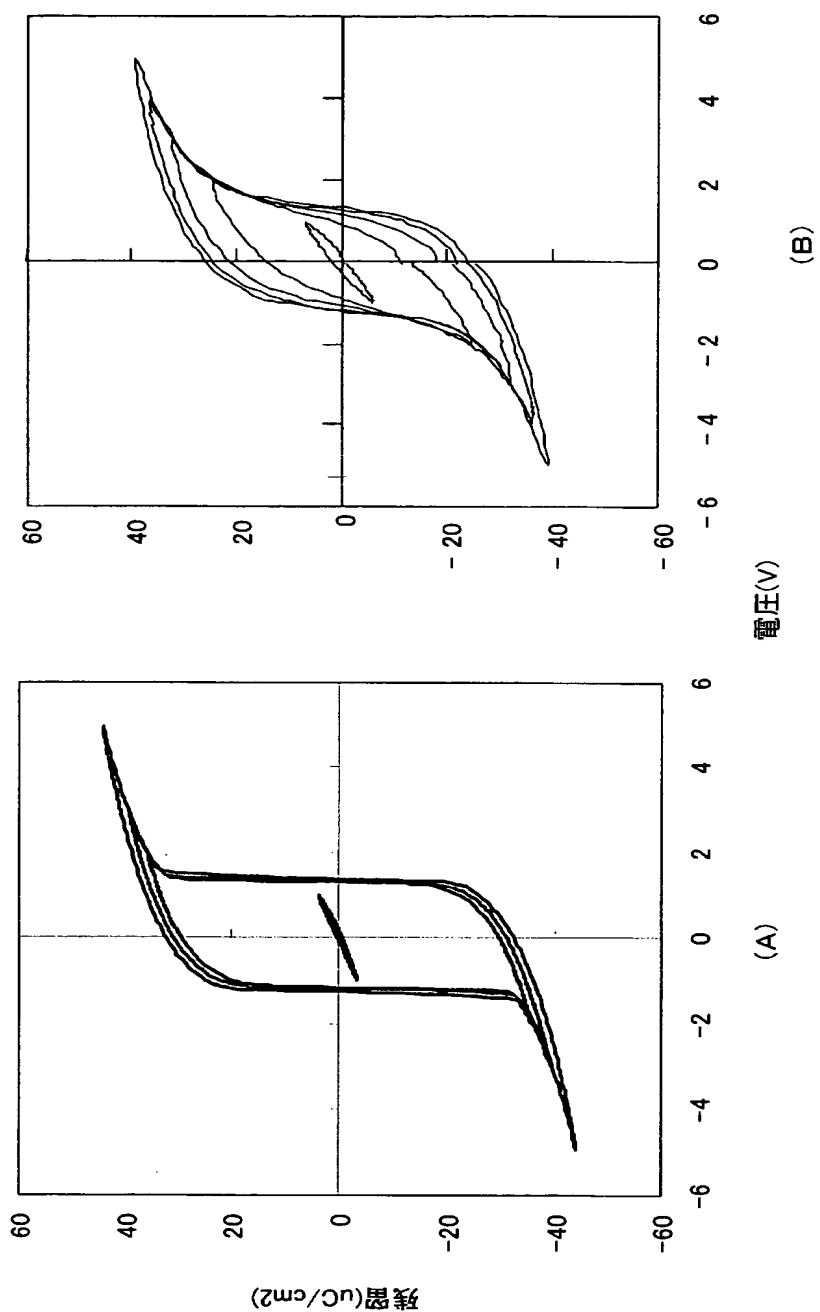
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加圧下で良好な結晶化が可能なセラミックス膜の製造方法、およびこの製造方法に用いられ、短時間で所定の圧力および温度に設定できる加圧型熱処理装置を提供する。

【解決手段】 セラミックスの製造方法は、複合酸化物を含む原材料体が基体に塗布された被処理体 100 を準備すること、被処理体 100 をチャンバ 200 内に保持し、2 気圧以上に加圧され、かつ少なくとも酸化性ガスを含む処理ガス中において所定圧力で熱処理することにより、原材料体を結晶化させること、を含む。処理ガスは、予め所定温度に加熱されて前記チャンバに供給される。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 7 3 9 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**